

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 5 日 (05.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/112129 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 31/08 (2006.01) **B01J 27/128** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/140532

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 21 日 (21.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311616538.0 2023年11月29日 (29.11.2023) CN

(71) 申请人: 中石油(上海)新材料研究院有限公司 (**PETROCHINA SHANGHAI ADVANCED MATERIALS RESEARCH INSTITUTE CO. LTD**) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区中国(上海)自由贸易试验区临港新片区申港大道1号406室201303 (CN)。中国石油天然气股份有限公司 (**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号100007 (CN)。

(72) 发明人: 沈少春(**SHEN, Shaochun**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室100724 (CN)。颜青(**YAN, Qing**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室100724 (CN)。吴利平(**WU, Liping**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室100724 (CN)。黄旭东(**HUANG, Xudong**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室100724 (CN)。李泽秋(**LI, Zeqiu**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (**BEIJING SANYOU INTELLECTUAL**

PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市西城区金融街35号国际企业大厦A座16层100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** CATALYST FOR ACYLATION REACTION, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种酰基化反应催化剂及其制备方法与应用

(57) **Abstract:** A catalyst for an acylation reaction, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method for the catalyst for an acylation reaction comprises the following steps: (1) adding a cation exchange resin to a 0.1-10 mol/L hydrochloric acid solution, performing an ultrasonic treatment for 1-60 min followed by filtration, washing same with water until the filtrate is neutral, and filtering same; and (2) adding the cation exchange resin, which is obtained after the treatment in step (1), to a chromatographic column, adding a 0.01-5 mol/L Lewis acid solution for leaching, filtering same, then washing same with water, and drying same to obtain a catalyst for an acylation reaction. The catalyst for an acylation reaction can efficiently achieve an acylation catalytic reaction of a naphthalene-containing compound and has a good catalytic effect, and the post-treatment is simple.

(57) 摘要: 一种酰基化反应催化剂及其制备方法与应用, 所述的酰基化反应催化剂的制备方法, 其包括以下步骤: (1)将阳离子交换树脂加入到0.1mol/L-10mol/L盐酸溶液中, 超声1-60min后过滤, 用水洗涤至滤液为中性, 过滤; (2)将步骤(1)处理得到的阳离子交换树脂加入到层析柱中, 加入0.01mol/L-5mol/L的路易斯酸溶液进行淋洗, 过滤后水洗、干燥, 得到所述酰基化反应催化剂。该酰基化反应催化剂能高效实现含萘化合物的酰基化催化反应, 催化效果好, 且后处理简单。

WO 2025/112129 A1

一种酰基化反应催化剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于精细化工领域，具体涉及一种酰基化反应树脂催化剂及其制备方法与应用。

5 背景技术

芳香酮类化合物是重要的化工中间体，在医药、染料、农药等领域有广泛的应用。例如，2-酰基-6 甲氧基萘用于合成消炎镇痛药-萘普生；邻羟基二苯甲酮类化合物作为高效且广谱的紫外线吸收剂，广泛用于塑料、树脂、涂料、合成橡胶及化妆品等行业。而 Friedel-Crafts 反应是合成芳香酮类化合物的重要方法。

10 Friedel-Crafts 反应是有机化学反应中最重要的反应之一，它指在质子酸或 Lewis 酸催化下在芳环化合物上引入烷基或者酰基的反应。其中引入烷基称为烷基化反应，引入酰基称为酰基化反应。Friedel 和 Crafts 发现并证实了氯化铝是芳香化合物酰基化反应的有效催化剂。虽然该反应发现较早，但目前对该领域的研究仍然十分活跃，尤其是在新型催化剂的研究开发上。

15 目前应用较广的酰基化催化剂是 Lewis 酸类，如 AlCl_3 ， FeCl_3 等，但这一类催化剂在反应中会与产物形成络合物，增大了催化剂用量，且催化剂与产物分离困难，不能再生，后处理过程会产生大量酸性废水，污染环境。将 Lewis 酸负载于固体酸上所形成的负载型催化剂是另一个研究方向，它克服了传统催化剂产物分离困难，环境污染严重等缺点。有研究人员将氯化铝负载于黏土、分子筛、中孔硅胶等载体上，研究对 Friedel-Crafts
20 反应的活性与选择性，研究结果表明，负载后催化剂的活性及选择性都优于未负载的催化剂。三井公司采用不同的改性分子筛催化合成了高选择性蒽醌。此外，也有研究人员利用沸石分子筛在气-固多相催化条件下合成了蒽醌，但气-固多相催化方法无法精确控制物料配比，反应装置也不利于工业化生产。此外，离子交换树脂、固体超强酸、固体杂多酸、离子液体等都有文献报道用于催化 Friedel-Crafts 酰基化反应，但存在稳定向差、
25 价格高、难以制备、催化效果差等缺点。

基于上述现状与不足，开发一类环境友好、催化效率高、易于制备的酰基化催化剂是十分必要的。

发明内容

为了解决传统酰基化反应催化体系复杂、产物分离困难、催化效果差等技术问题，

本发明的目的在于提供一种酰基化反应催化剂及其制备方法与应用，该酰基化反应催化剂能高效实现含氮化合物的酰基化催化反应，催化效果好，且后处理简单。

为了达到上述目的，本发明提供了一种酰基化反应催化剂的制备方法，其包括以下步骤：

5 (1) 将阳离子交换树脂加入到 0.1mol/L-10mol/L 盐酸溶液中，超声 1-60min 后过滤，用水洗涤至滤液为中性，过滤；

(2) 将步骤(1)处理得到的阳离子交换树脂加入到层析柱中，加入 0.01mol/L-5mol/L 的路易斯酸溶液进行淋洗，过滤后水洗、干燥，得到所述酰基化反应催化剂。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述阳离子交换树脂包括氢型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂和/或钠型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述阳离子交换树脂包括 732 阳离子树脂、734 阳离子树脂、D001 阳离子树脂、Amberlite-113、Amberlyst-15、Amberlyst-35、Amberlyst-16、Amberlyst-36、Amberlyst-45、Amberlyst-46 中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述路易斯酸包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(1)中，所述盐酸溶液的浓度为 1mol/L-6mol/L。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(1)中，阳离子交换树脂与盐酸溶液的固液质量比为 1:1-1:10，更优选为 1:2-1:5。

20 根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(1)中，超声时间为 10-30min。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(1)中，超声频率为 60KHz-150KHz，超声温度为 30-60℃。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(2)中，所述路易斯酸溶液为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐中的一种或两种以上的组合的金属盐溶液。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述路易斯酸溶液的浓度为 0.02-2mol/L。

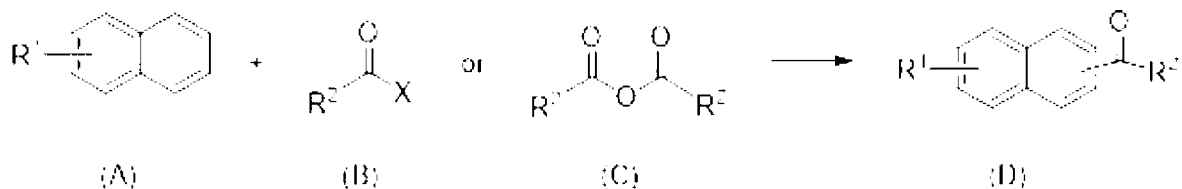
根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(2)中，路易斯酸溶液与阳离子交换树脂的体积比为 50:1-2:1，更优选为 20:1-5:1。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(2)中，淋洗时，路易斯酸溶液的流速为 5mL/min-50mL/min，更优选为 10mL/min-20mL/min。

本发明还提供了由上述制备方法制得的酰基化反应催化剂。

本发明还提供了上述酰基化反应催化剂在催化芳基酰基化中的应用。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述芳基酰基化的反应如下反应式：



其中，A 为原料萘，B 或 C 为酰基化试剂，D 为酰基化萘产物；R¹ 选自 H、C₁-C₅ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、羟基，R¹ 的取代数量为 0-7；R² 选自 C₁-C₅ 烷基、苯基、苯基亚甲基；X 为 Cl 或 Br。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述芳基酰基化的反应包括以下步骤：

将原料萘、酰基化试剂、所述酰基化反应催化剂加入到溶剂中，在 60-100℃ 下搅拌反应 1-24 小时，得到酰基化萘产物，所述酰基化反应催化剂经过滤回收。

根据本发明的具体实施方案，优选地，原料萘与酰基化试剂的摩尔比为 1:1-1:4，所述酰基化反应催化剂与原料萘的质量比为 1:20-1:4。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述溶剂为硝基苯、氯苯、二氯苯中的一种或两种以上的组合，溶剂与原料萘的质量比为 2:1-10:1。

本发明具有以下有益效果：

(1) 本发明的酰基化反应催化剂通过对阳离子树脂进行金属离子负载改性，能高效实现含萘化合物的酰基化催化反应，催化效果好，且反应体系后处理简单，避免了现有技术利用 AlCl₃ 催化剂导致的产物吸附与分离困难的问题；

(2) 本发明的酰基化反应催化剂的制备方法简单且经济，可以广泛地应用。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

除非特别说明，本发明采用的试剂、方法、仪器和设备为本领域常规试剂、方法、仪器和设备。

除非特别说明，以下实施例所用的试剂和材料均为市购，分析纯级。

制备例 1

本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g Amberlyst-15 树脂加入到 200mL 1mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 100Hz，温度 45℃）30min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，2000mL 0.2mol/L AlCl_3 溶液，以 20mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-1。

5 制备例 2

本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g 734 阳离子树脂加入到 150mL 6mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 120Hz，温度 60℃）10 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，800mL 1mol/L ZnCl_2 溶液，以 10mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至
10 滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-2。

制备例 3

本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g D001 阳离子树脂加入到 500mL 3mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 130Hz，温度 55℃）40 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析
15 柱中，1600mL 2mol/L ZnCl_2 溶液，以 15mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-3。

制备例 4

本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g Amberlyst-45 阳离子树脂加入到 1000mL 5mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为
20 80Hz，温度 50℃）30 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，1000mL 1.5 mol/L AlCl_3 溶液，以 20mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-4。

制备例 5

本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g Amberlite-113 阳离子树脂加入到 700mL 0.2mol/L 盐酸溶液中，超声（频率
25 为 100Hz，温度 35℃）60 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，1400mL 2.5 mol/L NiBr_2 溶液，以 10mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-5。

制备例 6

30 本制备例提供了一种酰基化反应树脂催化剂，其由以下步骤制得：

将 100g Amberlyst-36 阳离子树脂加入到 800mL 4mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 150Hz，温度 60℃）25 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，1800mL 2.5 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，以 16mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-6。

5 实施例 1

将 2-甲基萘、丙酰氯、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-1 加入到反应器中，其中 2-甲基萘投料量为 100g，2-甲基萘与丙酰氯摩尔比为 1:2，Cat-1 与 2-甲基萘质量比为 1:10，硝基苯与 2-甲基萘质量比为 5:1，在 80℃下反应 12 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，丙酰化产物收率为 75%。

10 实施例 2

将 2-甲氧基萘、乙酸酐、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-3 加入到反应器中，其中 2-甲氧基萘投料量为 100g，2-甲氧基萘与乙酸酐摩尔比为 1:4，Cat-3 与 2-甲氧基萘质量比为 1:4，硝基苯与 2-甲氧基萘质量比为 10:1，在 75℃下反应 24 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，乙酰化产物收率为 81%。

15 实施例 3

将 1-溴-4-乙基萘、苯甲酰氯、二氯苯以及树脂催化剂 Cat-6 加入到反应器中，其中 1-溴-4-乙基萘投料量为 100g，1-溴-4-乙基萘与苯甲酰氯摩尔比为 1:2.5，Cat-6 与 1-溴-4-乙基萘质量比为 1:8，二氯苯与 1-溴-4-乙基萘质量比为 5:1，在 100℃下反应 20 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，苯甲酰化产物收率为 69%。

20 实施例 4

将 1-乙基萘、乙酰氯、氯苯以及树脂催化剂 Cat-1 加入到反应器中，其中 1-乙基萘投料量为 100g，1-乙基萘与乙酰氯摩尔比为 1:1，Cat-1 与 1-乙基萘质量比为 1:20，氯苯与 1-乙基萘质量比为 2:1，在 85℃下反应 22 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，乙酰化产物收率为 71%。

25 实施例 5

将 2-异丙基萘、异丁酸酐、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-1 加入到反应器中，其中 2-异丙基萘投料量为 100g，2-异丙基萘与异丁酸酐摩尔比为 1:2，Cat-1 与 2-异丙基萘质量比为 1:10，硝基苯与 2-异丙基萘质量比为 3:1，在 85℃下反应 18 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，酰化产物收率为 82%。

30 对比例 1

将 100g Amberlyst-15 树脂加入到 200mL 1mol/L 盐酸溶液中，浸泡 30min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，2000mL 0.2mol/L AlCl_3 溶液，以 20mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-c1。

- 5 将 2-甲基萘、丙酰氯、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-c1 加入到反应器中，其中 2-甲基萘投料量为 100g，2-甲基萘与丙酰氯摩尔比为 1:2，Cat-c1 与 2-甲基萘质量比为 1:10，硝基苯与 2-甲基萘质量比为 5:1，在 80℃ 下反应 12 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，丙酰化产物收率为 43%。

对比例 2

- 10 将 100g Amberlyst-15 树脂加入到 200mL 1mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 100Hz，温度 45℃）30min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入 2000mL 0.2mol/L AlCl_3 溶液中，浸泡 2 小时后过滤，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-c2。

- 15 将 2-甲基萘、丙酰氯、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-c2 加入到反应器中，其中 2-甲基萘投料量为 100g，2-甲基萘与丙酰氯摩尔比为 1:2，Cat-c2 与 2-甲基萘质量比为 1:10，硝基苯与 2-甲基萘质量比为 5:1，在 80℃ 下反应 12 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，丙酰化产物收率为 38%。

对比例 3

- 20 将 100g D001 阳离子树脂加入到 500mL 3mol/L 盐酸溶液中，超声（频率为 40Hz，温度 25℃）40 min 后过滤，用去离子水洗涤至滤液为中性，将得到的树脂加入到层析柱中，1600mL 2mol/L ZnCl_2 溶液，以 15mL/min 的流速淋洗，而后用去离子水洗树脂至滤液中无金属离子，干燥得到树脂催化剂 Cat-c3。

- 25 将 2-甲氧基萘、乙酸酐、硝基苯以及树脂催化剂 Cat-c3 加入到反应器中，其中 2-甲氧基萘投料量为 100g，2-甲氧基萘与乙酸酐摩尔比为 1:4，Cat-c3 与 2-甲氧基萘质量比为 1:4，硝基苯与 2-甲氧基萘质量比为 10:1，在 75℃ 下反应 24 小时，反应经过过滤、浓缩、分离纯化后，乙酰化产物收率为 48%。

对比例 4

- 30 将 2-异丙基萘（100g）、异丁酸酐、硝基苯以及 Amberlyst-15 树脂加入到反应器中，其中 2-异丙基萘与异丁酸酐摩尔比为 1:2，Amberlyst-15 与 2-异丙基萘质量比为 1:10，硝基苯与 2-异丙基萘质量比为 3:1，在 85℃ 下反应 18 小时，反应经过过滤、浓缩、分

离纯化后，酰化产物收率为 12%。

对比例 5

在低温下分别配制 AlCl_3 与异丁酸酐的硝基苯溶液，以及 2-异丙基萘（100g）的硝基苯溶液，其中 2-异丙基萘与异丁酸酐摩尔比为 1:2，氯化铝与 2-异丙基萘质量比为 1:10，
5 硝基苯与 2-异丙基萘质量比为 3:1，在 85°C 下反应 18 小时，反应经过淬灭，过滤、浓缩、分离纯化后，酰化产物收率为 62%，反应淬灭后有絮状物生成，影响分离效果，且对产物有吸附，导致收率降低。

通过上述实施例与对比例结果可知，本发明能有效催化萘类化合物的酰基化反应，且极大地改进了酰基化反应的条件，简化了操作过程，具有明显的技术优势。

10 虽然，上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验，对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的

权利要求书

1. 一种酰基化反应催化剂的制备方法，其包括以下步骤：

(1) 将阳离子交换树脂加入到 0.1mol/L-10mol/L 盐酸溶液中，超声 1-60min 后过滤，用水洗涤至滤液为中性，过滤；

5 (2) 将步骤(1)处理得到的阳离子交换树脂加入到层析柱中，加入 0.01mol/L-5mol/L 的路易斯酸溶液进行淋洗，过滤后水洗、干燥，得到所述酰基化反应催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述阳离子交换树脂包括氢型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂和/或钠型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，所述阳离子交换树脂包括 732 阳离子树脂、734 阳离子树脂、D001 阳离子树脂、Amberlite-113、Amberlyst-15、Amberlyst-35、
10 Amberlyst-16、Amberlyst-36、Amberlyst-45、Amberlyst-46 中的一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述路易斯酸包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，所述盐酸溶液的浓度为
15 1mol/L-6mol/L。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，阳离子交换树脂与盐酸溶液的固液质量比为 1:1-1:10。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，阳离子交换树脂与盐酸溶液的固液质量比为 1:2-1:5。

20 8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，超声时间为 10-30min。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，超声频率为 60KHz-150KHz，超声温度为 30-60℃。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(2)中，所述路易斯酸溶液为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的盐酸盐、氢溴酸盐、硝酸盐中的一种或两种以上的组合
25 的金属盐溶液。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述路易斯酸溶液的浓度为 0.02-2mol/L。

12. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(2)中，路易斯酸溶液与阳离子交换树脂的体积比为 50:1-2:1。

30 13. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(2)中，路易斯酸溶液与阳离子

交换树脂的体积比为 20:1-5:1。

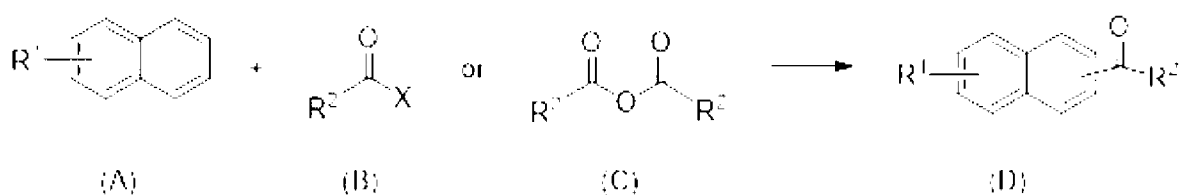
14. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中, 步骤 (2) 中, 淋洗时, 路易斯酸溶液的流速为 5mL/min-50mL/min。

15. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中, 步骤 (2) 中, 淋洗时, 路易斯酸溶液的流速为 10mL/min-20mL/min。

16. 权利要求 1-15 任一项所述的制备方法制得的酰基化反应催化剂。

17. 权利要求 16 所述的酰基化反应催化剂在催化芳基酰基化中的应用。

18. 根据权利要求 17 所述的应用, 其中, 所述芳基酰基化的反应如下反应式:



10 其中, A 为原料萘, B 或 C 为酰基化试剂, D 为酰基化萘产物;

R¹ 选自 H、C₁-C₅ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、羟基, R¹ 的取代数量为 0-7; R² 选自 C₁-C₅ 烷基、苯基、苯基亚甲基; X 为 Cl 或 Br。

19. 根据权利要求 18 所述的应用, 其中, 所述芳基酰基化的反应包括以下步骤:

15 将原料萘、酰基化试剂、所述酰基化反应催化剂加入到溶剂中, 在 60-100℃ 下搅拌反应 1-24 小时, 得到酰基化萘产物, 所述酰基化反应催化剂经过滤回收。

20. 根据权利要求 19 所述的应用, 其中, 原料萘与酰基化试剂的摩尔比为 1:1-1:4, 所述酰基化反应催化剂与原料萘的质量比为 1:20-1:4。

21. 根据权利要求 19 所述的应用, 其中, 所述溶剂为硝基苯、氯苯、二氯苯中的一种或两种以上的组合, 溶剂与原料萘的质量比为 2:1-10:1。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/140532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/08(2006.01)i; B01J27/128(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, CNKI, 万方数据库, WANFANG DATABASE: 中石油(上海)新材料研究院有限公司; 中国石油天然气股份有限公司, 酰化, 酰基, 盐酸, 路易斯酸, HCl, Lewis, acyl, acylation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104926922 A (CHANGZHOU VOCATIONAL INSTITUTE OF ENGINEERING) 23 September 2015 (2015-09-23) description, embodiment 1	1-21
X	CN 106140297 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 23 November 2016 (2016-11-23) description, paragraphs 15-16	1-21
A	CN 102909077 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 06 February 2013 (2013-02-06) claims 1-10	1-21
A	CN 106397295 A (ASYMCHEM LABORATORIES (TIANJIN) CO., LTD. et al.) 15 February 2017 (2017-02-15) claims 1-10	1-21
A	CN 111841635 A (KAIRUI ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 October 2020 (2020-10-30) claims 1-9	1-21
A	US 4868338 A (BLASCHIM S.P.A.) 19 September 1989 (1989-09-19) claims 1-8	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2024

Date of mailing of the international search report

21 August 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/140532

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104926922	A	23 September 2015	None			
CN	106140297	A	23 November 2016	None			
CN	102909077	A	06 February 2013	None			
CN	106397295	A	15 February 2017	None			
CN	111841635	A	30 October 2020	None			
US	4868338	A	19 September 1989	IT	8719701	A0	13 March 1987
				IT	1221916	B	23 August 1990
				JPS	63301842	A	08 December 1988
				CA	1299586	C	28 April 1992
				EP	0282134	A2	14 September 1988
				EP	0282134	A3	05 September 1990

A. 主题的分类 B01J31/08(2006.01)i; B01J27/128(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																									
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, CNKI, 万方数据库:中石油(上海)新材料研究院有限公司; 中国石油天然气股份有限公司, 酰化, 酰基, 盐酸, 路易斯酸, HCl, Lewis, acyl, acylation																									
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104926922 A (常州工程职业技术学院) 2015年9月23日 (2015 - 09 - 23) 说明书实施例1</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106140297 A (北京林业大学) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第15-16段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102909077 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年2月6日 (2013 - 02 - 06) 权利要求1-10</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106397295 A (凯莱英医药集团(天津)股份有限公司等) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111841635 A (凯瑞环保科技股份有限公司) 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30) 权利要求1-9</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4868338 A (BLASCHIM S.P.A.) 1989年9月19日 (1989 - 09 - 19) 权利要求1-8</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 <table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104926922 A (常州工程职业技术学院) 2015年9月23日 (2015 - 09 - 23) 说明书实施例1	1-21	X	CN 106140297 A (北京林业大学) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第15-16段	1-21	A	CN 102909077 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年2月6日 (2013 - 02 - 06) 权利要求1-10	1-21	A	CN 106397295 A (凯莱英医药集团(天津)股份有限公司等) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-10	1-21	A	CN 111841635 A (凯瑞环保科技股份有限公司) 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30) 权利要求1-9	1-21	A	US 4868338 A (BLASCHIM S.P.A.) 1989年9月19日 (1989 - 09 - 19) 权利要求1-8	1-21	* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																							
X	CN 104926922 A (常州工程职业技术学院) 2015年9月23日 (2015 - 09 - 23) 说明书实施例1	1-21																							
X	CN 106140297 A (北京林业大学) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 说明书第15-16段	1-21																							
A	CN 102909077 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年2月6日 (2013 - 02 - 06) 权利要求1-10	1-21																							
A	CN 106397295 A (凯莱英医药集团(天津)股份有限公司等) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 权利要求1-10	1-21																							
A	CN 111841635 A (凯瑞环保科技股份有限公司) 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30) 权利要求1-9	1-21																							
A	US 4868338 A (BLASCHIM S.P.A.) 1989年9月19日 (1989 - 09 - 19) 权利要求1-8	1-21																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																								
国际检索实际完成的日期 2024年8月18日		国际检索报告邮寄日期 2024年8月21日																							
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 时彦卫 电话号码 (+86) 010-53962720																							

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/140532

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104926922	A	2015年9月23日	无			
CN	106140297	A	2016年11月23日	无			
CN	102909077	A	2013年2月6日	无			
CN	106397295	A	2017年2月15日	无			
CN	111841635	A	2020年10月30日	无			
US	4868338	A	1989年9月19日	IT	8719701	A0	1987年3月13日
				IT	1221916	B	1990年8月23日
				JPS	63301842	A	1988年12月8日
				CA	1299586	C	1992年4月28日
				EP	0282134	A2	1988年9月14日
				EP	0282134	A3	1990年9月5日